



①9 BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES  
PATENTAMT

⑫ Patentschrift  
⑩ DE 44 46 551 C 1

⑳ Aktenzeichen: P 44 46 551.3-45  
㉑ Anmeldetag: 24. 12. 94  
㉒ Offenlegungstag: —  
㉓ Veröffentlichungstag  
der Patenterteilung: 14. 3. 96

㉔ Int. Cl.<sup>6</sup>:  
**B 41 M 5/00**  
D 21 H 19/58  
D 21 H 19/72  
C 08 F 218/08  
C 08 F 212/08  
C 08 F 220/18  
C 08 F 210/02  
C 08 F 214/06  
// (C08F 212/08,  
236:06)C08F 220:44,  
220:18 (C08F 210/02,  
220:18)

DE 44 46 551 C 1

Innerhalb von 3 Monaten nach Veröffentlichung der Erteilung kann Einspruch erhoben werden

㉕ Patentinhaber:  
Renker GmbH & Co KG, 52355 Düren, DE  
㉖ Vertreter:  
M. Hann und Kollegen, 51465 Bergisch Gladbach

㉗ Erfinder:  
Niemöller, Axel, Dr., 52355 Düren, DE; Götzen, Klaus,  
52353 Düren, DE; Gold, Manuel, Dr., 56075 Koblenz,  
DE  
㉘ Für die Beurteilung der Patentfähigkeit  
in Betracht gezogene Druckschriften:  
DE 43 30 428 A1  
JP 4-74 685 (A)-Abstract;  
ULLMANN: Encyklopädie der technischen Chemie,  
4. Aufl., Bd. 17(1979) und 3. Aufl., Bd. 13(1962);

㉙ Wasserfestes Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahldruck

㉚ Wasserfestes Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck mit wäßrigen Tinten, mit einem neben Cellulosefasern synthetische Fasern in einem Anteil von 1-40 Gew.-% bezogen auf das Gewicht des Papiers enthaltenden Trägerpapier auf dem ein- oder beidseitig eine wasserfeste Aufzeichnungsschicht angeordnet ist. Das Aufzeichnungsmaterial weist nach 24stündiger Lagerung bei 23°C in Wasser über 80% des Durchreißwiderstandes des trockenen Papiers, gemessen nach DIN 53128, auf. Auch nach der Lagerung in Wasser ist der Farbabstand  $\Delta E$ , gemessen nach DIN 6174, von im Tintenstrahlverfahren aufgetragenen Farbfärbungen der Grundfarben bezogen auf die Ausgangsfarbwerte kleiner als 10.

DE 44 46 551 C 1

## Beschreibung

Die Erfindung betrifft ein wasserfestes Aufzeichnungsmaterial für den Tintenstrahldruck mit Papiercharakter, das eine außergewöhnlich hohe Wasserfestigkeit des Druckbildes und des Trägermaterials für die Aufzeichnungsschicht aufweist.

In DE 30 18 342 A1 wird ein synthetisches Papier für den Inkjetdruck beschrieben, das nach dem Bedrucken im Inkjetdrucker durch Hitze transparentisiert wird, um mehrfarbige Tintenstrahlaufzeichnungen mit hoher Aufzeichnungsdichte, guter Farbwiedergabe und hoher Wasserfestigkeit zu erhalten. Erst durch das nachträgliche Aufschmelzen wird der zunächst blaß erscheinende Ausdruck kontrastreich und wasserfest. Diese Art Papiere haben dann den Nachteil der geringen Opazität (hohe Transparenz) sowie den des zusätzlichen Prozeßschrittes der thermischen Nachbehandlung.

EP 01 64 196 A1 offenbart eine Aufzeichnungsschicht für Tintenstrahlverfahren auf einem flächigen Basismaterial, das auch Papiere aus synthetischen Fasern beinhaltet, wobei die Schicht sowohl ein kationisches Polymer als auch ein mehrwertiges Metallsalz zur Fixierung von wäßrigen Tinten enthält. Zusätzlich können in einer solchen Schicht wasserpenetrierbare oder wasserquellbare Binder, wie z. B. Polyvinylalkohol sowie Pigmente, wie z. B. Calciumcarbonat, Kaolin, Harnstoff-Formaldehyd-Füllstoffe enthalten sein. Die Wasserfestigkeit der Ausdrucke im Tintenstrahlverfahren ist durch die Auswahl der verwendeten Komponenten (PVA; mehrwertiges Metallsalz; kationisches Polymer) relativ gering, auch wenn der beschriebene Wasserfestigkeitstest (eine Minute eintauchen in Wasser danach abtrocknen) positiv dargestellt wird. Ziel dieser Anmeldung war in erster Linie, ein schnelltrocknendes und stapelfähiges (non-offsetting) Papier mit brilliantem Ausdruck herzustellen.

Für Anwendungen im Außenbereich oder andauerndem Wassereinfluß sind bisher bekannte Inkjetpapiere ohne weitere Verfahrensschritte, wie die Laminierung mit Folie, nicht geeignet, da die Wasserfestigkeit der Basispapiere und der Aufzeichnungsschicht nicht ausreichend sind. Gerade bei Anwendungen, wie z. B. Baupläne, Landkarten, Lagepläne z. B. für Taucher, Etiketten, Schilder, Markierungen sind auch unter Wassereinfluß mechanisch stabile und uneingeschränkt farbstabile Tintenstrahldrucke gefordert.

Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist es daher, ein Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahldruck zur Verfügung zu stellen, das für Außenanwendung inklusive Unterwasseranwendung geeignet ist und dabei jeder Art von Feuchte- oder Wassereinfluß widersteht. Hierfür ist sowohl die mechanische Festigkeit des Trägerpapiers unter Wassereinfluß als auch die Wasserbeständigkeit des Tintenstrahlbildes gefordert. Weiterhin ist ein brillanter, kontrastreicher, farbiger oder schwarzer Tintenstrahldruck mit hoher Auflösung und sehr guter Randschärfe notwendig.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe gelöst durch ein wasserfestes Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahldruck mit wäßrigen Tinten mit einem synthetische Fasern enthaltenden Trägerpapier und mit einer oder beidseitig auf dem Trägerpapier angeordneter Aufzeichnungsschicht mit einem Flächengewicht von 10 g/m<sup>2</sup> bis 50 g/m<sup>2</sup>, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerpapier einen Anteil an Cellulosefasern von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% und einen Anteil an synthetischen Fasern von 40 Gew.-% bis 1 Gew.-% und einen Anteil an Bindemittel von 50 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf Gesamtgewicht des Trägerpapiers aufweist, und das Aufzeichnungsmaterial nach 24stündiger Lagerung bei 23°C in Wasser über 80% des Durchreißwiderstandes des trockenen Papiers, gemessen nach DIN 53128 (Elmendorf), aufweist und der Farbabstand  $\Delta E$ , gemessen nach DIN 6174, von im Tintenstrahlverfahren aufgetragenen Farbflächen der Grundfarben bezogen auf die Ausgangsfarbwerte kleiner als 10 ist.

Vorzugsweise enthält das Trägerpapier neben dem (den) Bindemittel(n) noch Füllstoffe und/oder Pigmente, wobei sich durch deren Anwesenheit der Bindemittelanteil entsprechend verringert. Geeignete Pigmente sind Kaolin, Bariumsulfat, Calciumcarbonat, Calciumsulfat, TiO<sub>2</sub>. Der Pigment/Füllstoffgehalt kann 2,0 Gew.-% bis 30 Gew.-% betragen. Die Naßfestigkeit des Trägerpapiers kann durch Mitverwendung von Vernetzungsmitteln für das Bindemittel und/oder Naßfestmittel entsprechend den Erfordernissen eingestellt werden. Bevorzugte Bindemittel sind Polyvinylacetat, Polyvinylacetatcopolymere, Styrol/Butadiencopolymere, Styrol/Butadien/Acylnitrilterpolymere, Styrol/(Meth)acrylatcopolymere, (Meth)acrylpolymere, Ethylen/(Meth)acrylsäurecopolymere Polyvinylalkohol, Carboxymethylcellulose, Hydroxyethylcellulose, Stärke, Stärkederivate, Kasein oder Mischungen derselben. Derartige filmbildende Polymere sind kommerziell erhältlich.

Als Vernetzungsmittel können beispielsweise Melamin-Formaldehydharze oder Harnstoff-Formaldehydharze verwendet werden. Das Trägerpapier wird auf üblichen Papiermaschinen nach bekannten Verfahren hergestellt und vorzugsweise in der Leimpresse und/oder durch nachträgliche Beschichtung in einer üblichen Beschichtungsmaschine mit dem Bindemittel versehen. Als synthetische Fasern können z. B. Polyamidfasern, Polyesterfasern, Viskosefasern oder Mischungen derselben im Trägerpapier enthalten sein. Das Flächengewicht des Trägerpapiers kann 50 g/m<sup>2</sup> bis 300 g/m<sup>2</sup>, vorzugsweise 80 g/m<sup>2</sup> bis 200 g/m<sup>2</sup> betragen.

Wegen der geringen Aufnahmefähigkeit des Papiers für wäßrige Tinten ergibt ein direkter Druck mittels eines Tintenstrahldruckers ein schlecht trocknendes und verlaufenes, nicht wasserfestes Bild. Das Trägerpapier selbst weist eine ausgezeichnete Wasserfestigkeit auf, was sich durch einen hohen Weiterreißwiderstand in vollständig nassem Zustand ausdrückt.

Auf dieses Papier wird deshalb einseitig oder beidseitig eine wasserfeste Aufzeichnungsschicht aufgebracht. Diese enthält Bindemittel, Pigment(e), vorzugsweise Farbstofffixiermittel und übliche weitere Hilfsstoffe.

Überraschend wurde gefunden, daß die Kombination des speziellen Papiers, das synthetische Fasern enthält, mit Beschichtungen basierend auf hochporösen feinteiligen Pigmenten zu einem abriebfesten und außerordentlich wasserfesten Papier führt, das auch z. B. nach 24 h Lagerung in Wasser seine Festigkeit behält und die Bildinformation abriebfest, nahezu ohne Verlust an Kontrast zeigt.

Die auf das synthetische Basispapier aufgetragene Aufzeichnungsschicht bewirkt schnelle Tintenaufnahme und die Fixierung der in der Druckfarbe (Tinte) enthaltenen Farbstoffe. Weiterhin muß diese Beschichtung auf

dem Basispapier hervorragend haften, sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand. Die Beschichtung selbst muß eine hohe Kohäsion aufweisen, so daß eine mechanische Beanspruchung durch Knicken, Falten, Falzen oder Reiben sowohl im nassen als auch trockenen Zustand nicht zu einer Beschädigung der Schicht bzw. des Druckbildes führt.

Um die gute Aufnahmefähigkeit für wäßrige Tinten zu gewährleisten, wird in der Aufzeichnungsschicht poröses, abriebfestes Pigment, insbesondere Siliciumdioxid eingesetzt. Geeignete Pigmente haben eine Oberfläche (gemessen nach BET) von über 200 m<sup>2</sup>/g. Geeignete Pigmente sind z. B. gefällte Kieselsäurepartikel mit einer mittleren Teilchengröße zwischen 1 µm und 20 µm, bevorzugt zwischen 4 µm und 12 µm und der vorstehend genannten BET-Oberfläche.

Um die Tintenfarbstoffe zu fixieren, sind vorzugsweise wasserlösliche, kationische Polymere mit hohem Gehalt an quaternären Ammoniumgruppen in der Aufzeichnungsschicht enthalten. Geeignet sind quaternäre Polyacrylate, Poly-diallyldimethylammoniumchlorid, kationisch modifiziertes Polystyrol, kationisch modifizierte Stärke, kationisch modifizierter Polyvinylalkohol, quaternäres Polyethylenimin, quaternäres Polyvinylpyridin sowie Copolymere dieser Verbindungen untereinander oder mit anderen nichtionogenen oder an ionischen Monomerbausteinen. Bevorzugt werden auf 1 Teil poröses Pigment 0,1 bis 1 Teil kationisches Polymer zugegeben.

Um eine besonders wasserfeste Schicht zu erhalten, ist es zweckmäßig ein Bindemittel für das Pigment auszuwählen, das nach der Trocknung der in der Regel wäßrigen Beschichtung von Wasser nicht mehr angelöst werden kann. Geeignet für diesen Zweck haben sich Kunststoffdispersionen, wie z. B. Vinylacetat-homo- oder Co-polymerisate, Acrylat-(Co)polymerisate, Styrol-Butadien-Copolymerisate, Ethylen- oder Vinylchloridcopolymerisate erwiesen. Um die Flexibilität der Schicht und die Haftung zum Papier zu gewährleisten, werden bevorzugt Dispersionen mit einer Mindestfilmbildungstemperatur zwischen -20°C und +50°C, bevorzugt zwischen -10°C und +20°C eingesetzt. Weiterhin können wasserlösliche Binder, wie z. B. Polyvinylalkohol, Polyvinylpyrrolidon, Stärke, Stärkederivate eingesetzt werden. Um die Wasserfestigkeit weiter zu erhöhen, können Vernetzungshilfsmittel in die Beschichtungslösung eingearbeitet werden, die beim Trocknen der Schicht abreagieren. Geeignete Substanzen finden sich unter Harnstoff- oder Melamin-Formaldehydharzen, Aziridinen, mehrfunktionellen Isocyanaten, Borsäure (für PVA).

Als Hilfsmittel in der Schicht können weiterhin optische Aufheller, Netzmittel, weitere Pigmente, z. B. Aluminiumhydroxide oder -oxide, Kaolin, Calciumcarbonat, Farbstoffe, Haftvermittler, Entschäumer, Verdickungsmittel, Dispergierhilfsmittel etc. vorhanden sein.

Die Tintenabsorptionsschicht wird mit Hilfe von üblichen Beschichtungsverfahren, z. B. mit Walzenauftrag und Luftbürsten- oder Rollrakeldosierung, bevorzugt aus wäßriger Dispersion, auf das synthetische Papier aufgebracht und mit Heißluft getrocknet. Die Auftragsmenge der getrockneten Beschichtung beträgt zwischen 10 und 50 g/m<sup>2</sup>, bevorzugt 15 bis 30 g/m<sup>2</sup>. Diese Auftragsmenge ist notwendig, um die Tintenflüssigkeit beim Druck schnell in der Beschichtung aufnehmen zu können und damit ein Verlaufen der Bildlinien zu verhindern. Je nach Drucker und Tintenmenge kann die Auftragsmenge variieren.

Die Tintenabsorptionsschicht der vorliegenden Erfindung haftet ausgezeichnet an dem synthetischen Basispapier und weist eine gute Kohäsion sowie Flexibilität auf, so daß sie jeglichen mechanischen Beanspruchungen standhält sowohl im trockenen als auch im nassen Zustand. Die Beschichtung ist somit knick-, falt-, und abriebbeständig; weiterhin kann die Schicht im Schichthaftungstest mittels Klebeband, ähnlich dem Gitterschnitttest, nicht beschädigt werden.

Das beschichtete Papier weist einen hohen Widerstand gegen mechanische Beanspruchung auf, d. h. ein Einreißen und Zerreißen des Papiers ist sowohl im trockenen als auch nassen Zustand nur mit hohem Kraftaufwand möglich. Insbesondere weist das Papier im völlig durchnässten Zustand über 80% des Durchreißwiderstandes des trockenen Papiers, gemessen nach DIN 53128, auf.

Das in der vorliegenden Erfindung beschriebene Papier kann mit handelsüblichen Tintenstrahldruckern mit einem kontrastreichen, bei Farbdruckern farbigen, kantenschaffen Bild mit hoher Auflösung bedruckt werden. Das Papier nimmt dabei die meist wäßrige Tinte schnell in der Beschichtung auf und ist kurz nach dem Ausdruck trocken und wischfest. Geeignete Drucker sind z. B. Drucker, die nach dem Bubblejet-Prinzip oder dem Piezoprinzip arbeiten, wie sie in verschiedenen Varianten z. B. von den Firmen Canon, Epson, Hewlett Packard u. a. angeboten werden. Sowohl kleinformatige (DIN A3 und A4) als auch großformatige Ausdrücke, z. B. Rollen für Poster, sind möglich. Die in den o. g. Druckern verwendeten Tinten enthalten in der Regel neben Wasser und anionischen Farbstoffen weitere Hilfsstoffe, wie z. B. Hochsieder (Glykole, NMP etc.), Netzmittel.

Die wasserlöslichen an ionischen Farbstoffe dieser Tinten werden in der Beschichtung durch ionische Wechselwirkung mit den kationischen Fixiermitteln so fest fixiert, daß das Druckbild außerordentlich wasserfest wird. Das Druckbild ist außerdem sehr knick-, falt-, falt- und kratzbeständig sowohl im nassen als auch im trockenen Zustand, so daß die Bildinformation auch unter extremen Umweltbedingungen uneingeschränkt erhalten bleibt. Bevorzugt werden Tinten für die Bebilderung gewählt, die eine hohe Lichtbeständigkeit auch gegen UV-Licht aufweisen. Aufgrund der Fixierung der Farbstoffe und der Wasserfestigkeit der Beschichtung selbst übersteht das Material auch lange Einwirkung von Wasser. So nimmt die Farbintensität (Kontrast) des Druckbildes innerhalb von 24 h Lagerung in Wasser von 23°C nicht oder nur geringfügig ab. Auf jeden Fall ist die Farbstabilität unter diesen Bedingungen so gut, daß nach dieser Behandlung der Farbabstand  $\Delta E$  von Farbfächen der Grundfarben Schwarz Cyan, Magenta, Gelb, Blau, Rot, Grün bezogen auf die Ausgangsfarbwerte kleiner als 10 ist.

#### Testmethoden

#### Fortreibfestigkeit des nassen Papiers und Beständigkeit des Druckbildes

Auf das wasserfeste Inkjetpapier wird mittels eines Tintenstrahldruckers ein Testbild aufgebracht, das insbesondere größere Farbflächen aller Grundfarben (cyan, magenta, gelb und schwarz) sowie der binären Mischfarben (blau, grün, rot) enthält. 10 min nach Erstellen des Testbildes wird das Aufzeichnungsblatt vollständig in 23°C Wasser für 24 h eingetaucht. Nach dieser Lagerzeit wird die mechanische Festigkeit des Papiers in Längs- und Querrichtung im nassen Zustand nach DIN 53128 bestimmt (Durchreißwiderstand). Ebenso wird der Durchreißwiderstand des trockenen bei 23°C und 50% relativer Luftfeuchte klimatisierten Papiers bestimmt.

Weiterhin wird das 24 h in Wasser gelagerte Papier in einem Trockenschrank bei 80°C für 5 min getrocknet. Danach wird, wie schon direkt nach dem Testausdruck, der Farbbort in Cielab-Koordinaten jeder Farbfläche mittels eines Farbmeßgerätes nach DIN 6174 bestimmt. Der Farbabstand  $\Delta E$ , berechnet aus den Messungen vor und nach Wasserlagerung des jeweiligen Farbfeldes, ist ein Maß für die Verfärbung der bedruckten Flächen bzw. Fixierung der Farbstoffe der Tintenstrahlrinten.

#### Beispiel 1

Ein handelsübliches synthetisches Papier von 140 g/m<sup>2</sup> bestehend aus 61% Zellstoffasern, 4% synthetischen Fasern, 12% synthetischen Bindemitteln und Hilfsmitteln wird mit folgender Beschichtungsmasse zu 25 g/m<sup>2</sup> Auftragsgewicht (fest) mittels eines Rollrakels beschichtet und in einem Trockenschrank bei 100°C 5 Minuten getrocknet.

Wasser	600 g
gefällte Kieselsäure	80 g
Poly-(diallyldimethylammonium)chlorid mit mittlerer Molmasse 75 000	10 g
Vinylchlorid-Vinylacetat-Copolymerdispersion (50%ig)	90 g
Netzmittel	2,5 g
Polyvinylalkohol 10%ige Lösung	225 g
Ammoniak (25%ig)	7 g

Die Beschichtungsmasse hat einen Feststoffgehalt von 15,8% und einen pH-Wert von 8,0.

Das so beschichtete Papier wird mit einem Testausdruck mittels eines Tintenstrahldruckers Canon BJC 800 mit zugehörigen Tintenpatronen bedruckt. Es besitzt eine außergewöhnlich hohe Wasserfestigkeit: das 24 h in Wasser bei 23°C gelagerte bebilderte Papier hat einen Durchreißwiderstand von längs 3,16 N und quer von 3,64 N gegenüber längs 1,6 N und quer 2,0 N im trockenen Zustand.

Die Farbflächen zeigen durch die Behandlung keinen oder nur sehr geringe Farbveränderungen gegenüber den Ausgangsfarbwerten:

#### $\Delta E$

Schwarz:	0,9
Cyan:	5,0
Magenta:	6,5
Gelb:	8,1
Blau:	1,3
Grün:	2,1
Rot:	4,7

Der Ausdruck zeigt nach dieser Behandlung ohne sichtbare Veränderung ein kontrastreiches, kantenscharfes, hochaufgelöstes Bild.

#### Patentansprüche

1. Wasserfestes Aufzeichnungsmaterial für Tintenstrahl Druck mit wäßrigen Tinten mit einem synthetische Fasern enthaltenden Trägerpapier und mit ein- oder beidseitig auf dem Trägerpapier angeordneter Aufzeichnungsschicht, die hoch poröses, abriebfestes Pigment und Bindemittel enthält mit einem Flächengewicht von 10 g/m<sup>2</sup> bis 50 g/m<sup>2</sup>, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerpapier einen Anteil an Cellulosefasern von 10 Gew.-% bis 90 Gew.-% und einen Anteil an synthetischen Fasern von 40 Gew.-% bis 1 Gew.-% und einen Anteil an Bindemittel von 50 Gew.-% bis 5 Gew.-% bezogen auf Gesamtgewicht des Trägerpapiers aufweist und das Aufzeichnungsmaterial nach 24stündiger Lagerung bei 23°C in Wasser über 80% des Durchreißwiderstandes des trockenen Papiers, gemessen nach DIN 53128 aufweist und der Farbabstand  $\Delta E$ , gemessen nach DIN 6174, von im Tintenstrahl Druck auf die Aufzeichnungsschicht aufgetragenen Farbflächen der Grundfarben bezogen auf die Ausgangsfarbwerte  $< 10$  ist.

2. Wasserfestes Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß das Trägerpapier als synthetische Fasern Polyamidfasern, Polyesterfasern, Viskosefasern oder Mischungen derselben enthält.

3. Wasserfestes Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufzeichnungsschicht polymeres Bindemittel und 10 Gew.-% bis 70 Gew.-% bezogen auf Gesamtschichtgewicht Siliciumdioxid enthält.

4. Wasserfestes Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufzeichnungs-

schicht als Bindemittel Polyvinylacetat, Polyvinylacetat-Copolymere, Styrol/Butadiencopolymere, Styrol/Butadien/Acrylnitrilcopolymere, Styrol-(Meth)-acrylatcopolymere, (Meth)acrylpolymere, Ethylen/(Meth)acrylsäurecopolymere, Ethylen- oder Vinylchloridcopolymerisate oder Mischungen derselben enthält.

5. Wasserfestes Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Aufzeichnungsschicht ein polymeres kationisches Fixiermittel für wäßrige Tinten enthält. 5

6. Wasserfestes Aufzeichnungsmaterial nach Anspruch 5, dadurch gekennzeichnet, daß das polymere kationische Fixiermittel modifiziertes Polystyrol, kationisches (Meth)acrylatcopolymer, quaternäres Polyimin, Poly-(diallyldimethylammonium)chlorid oder eine Mischung derselben ist.

7. Verwendung des wasserfesten Aufzeichnungsmaterials nach einem der Ansprüche 1 — 6 für Aufzeichnungen durch Tintenstrahl Druck mit wasserlösliche Farbstoffe enthaltenden Tinten. 10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65